

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-332397

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/02  
B29C 49/06  
B65D 1/09  
C08J 5/00  
C08K 3/32  
// (C08L 67/02  
C08L 77:06 )  
B29K 67:00  
B29K 77:00  
B29L 22:00

(21)Application number : 2002-035417

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 13.02.2002

(72)Inventor : TAKASHIMA MASAHIKO  
YAMAMOTO KOJI  
NANBA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2001060053 Priority date : 05.03.2001 Priority country : JP

(54) POLYESTER-BASED RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY FORMED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aromatic polyester-based resin composition, a molded body and a packaging container which have an excellent gas barrier property and a darkening increase controlled.

SOLUTION: The polyester-based resin composition (C), comprising 3-40 mass% of a polyamide resin (A) mainly consisting of m-xylene diamine and adipic acid and 97-60 mass% of a polyester resin (B) having a specified concentration of antimony, is characterized in that the polyester-based resin composition, the molded body and the packaging container satisfy the formula:  $P \times C / 100 \leq 25$  [wherein P (ppm) is a concentration of phosphorus atom contained in the polyamide resin (A) and C (mass%) is a concentration of the polyamide resin (A) contained in the polyester-based resin composition (C)], and furthermore they satisfy the formula:  $(Y/X) \times 100 \geq 90$  [wherein X and Y are brightness of 2 mm-thick molded plates respectively obtained from the polyester resin (B) and the polyester-based resin composition (C)].

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332397

(P2002-332397A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002.11.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-73-7 <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	3 E 0 3 3
B 2 9 C 49/06		B 2 9 C 49/06	4 F 0 7 1
B 6 5 D 1/09		C 0 8 J 5/00	4 F 2 0 8
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 K 3/32	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 L 77:06	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-35417(P2002-35417)

(22) 出願日 平成14年2月13日 (2002.2.13)

(31) 優先権主張番号 特願2001-60053(P2001-60053)

(32) 優先日 平成13年3月5日 (2001.3.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高島 雅彦

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 山本 幸司

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル系樹脂組成物、それからなる成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの増加を抑制した芳香族ポリエステル系樹脂組成物、並びに成形体及び包装容器の提供。

【解決手段】 メタキシリレンジアミンとアジピン酸を主成分とするポリアミド樹脂 (A) 3~40質量%と、アンチモン濃度が特定されたポリエステル樹脂 (B) 97~60質量%とからなるポリエステル系樹脂組成物 (C)。このうち、ポリアミド樹脂 (A) 中に含まれるリン原子濃度を P (ppm)、ポリエステル系樹脂組成物 (C) 中のポリアミド樹脂 (A) の濃度を C (質量%) としたとき、式1に示す関係を満足し、かつポリエステル樹脂 (B)、ポリエステル系樹脂組成物 (C) からそれぞれ得た厚み2mmの平板成形品の明度を X、Y としたとき、式2に示す関係を満足するポリエステル系樹脂組成物、並びに成形体及び包装容器。  $P \times C / 100 \leq 25$  (式1)、  $(Y/X) \times 100 \geq 90$  (式2)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とアジピン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合してから得たポリアミド樹脂(A)3~40質量%と、重縮合触媒として添加したアンチモン化合物をアンチモン原子濃度として50~400ppm含むポリエステル樹脂(B)97~60質量%とを熔融混合してなるポリエステル系樹脂組成物

(C)であって、ポリアミド樹脂(A)中に含まれるリン化合物のリン原子濃度をP(ppm)とし、ポリエステル系樹脂組成物(C)中のポリアミド樹脂(A)の濃度をC(質量%)としたとき、式1に示す関係を満足し、かつポリエステル樹脂(B)のみを成形して得た厚み2mmの平板成形品の明度をXとし、ポリエステル系樹脂組成物(C)を成形して得た厚み2mmの平板成形品の明度をYとしたとき、式2に示す関係を満足することを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

$$P \times C / 100 \leq 25 \quad (\text{式1})$$

$$(Y/X) \times 100 \geq 90 \quad (\text{式2})$$

【請求項2】 ポリアミド樹脂(A)がメタキシリレンジアミンを90モル%以上含むジアミン成分と、アジピン酸を90モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得たポリアミド樹脂である請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアミド樹脂(A)に含まれるリン化合物がアルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩である請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項4】 ポリエステル樹脂(B)が、実質的にテレフタル酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分と、エチレングリコールを70モル%以上含むジオール成分とを重縮合して得たポリエステル樹脂である請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエステル樹脂(B)が、実質的にイソフタル酸1~10モル%とテレフタル酸99~90モル%からなるジカルボン酸成分と、エチレングリコールを70モル%以上含むジオール成分とを重縮合して得たポリエステル樹脂である請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物からなる層を少なくとも一層有する成形体。

【請求項7】 請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物からなる層の厚みが0.003~5mmの範囲であることを特徴とする請求項6記載の成形体。

【請求項8】 成形体が、フィルム状、又はシート状である請求項6記載の成形体。

【請求項9】 請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物を成形して得られる包装容器。

【請求項10】 包装容器が、ポリメチルメタクリレート樹脂と、

【請求項11】 包装容器が、ポリエステル系樹脂組成物を射出成形後、ブロー成形して得られたものである請求項9又は10記載の包装容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂からなる樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器に関する。詳しくは、リン化合物を含有する特定のポリアミド樹脂と、アンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂とを熔融混合して得られる樹脂組成物であって、ポリエステル樹脂のみでは不十分であったガスバリアー性を改善でき、かつ前記樹脂組成物において従来問題であった黒ずみによる外観不良を解消することが可能な樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ジカルボン酸化合物と脂肪族ジオール化合物をモノマーとして使用して得られるポリマー、例えばポリエチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル樹脂(以下「ポリエステル樹脂」ということがある)は、透明性、機械的性能、熔融安定性、耐溶剤性、保存性、リサイクル性等に優れるという長を有することから、現在フィルム、シート、中空容器等の各種包装材料に広く利用されている。しかしながら、ポリエステル樹脂は酸素、炭酸ガス等に対するガスバリアー性が必ずしも十分ではないため、ポリエステル樹脂からなる包装容器の利用範囲には制限があった。ポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善する手段としては、酸化アルミニウムや酸化珪素をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に蒸着したり、あるいはポリエステル樹脂よりも高いガスバリアー性能を有する樹脂をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に塗布あるいは積層する等の手段が挙げられるが、複雑な製造工程を必要としたり、リサイクル性や機械的性能が損なわれる等の問題点があるため、その利用範囲は限定されたものであった。

【0003】上記のような問題を解決しつつ、ポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善する手段として、高いガスバリアー性を有する熱可塑性樹脂をポリエステル樹脂に熔融混合する方法が挙げられる。高いガスバリアー性を有する樹脂の一つとしエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂が挙げられるが、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂は、その分子構造の特徴からポリエステル樹脂との相溶性に乏しく、両樹脂を混合してなる樹脂組成物は白濁し、ポリエステル樹脂の特徴である透明性を損なう欠点があった。またエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂はポリエステル樹脂と比較して結晶性が高いため、ポリエステル樹脂の透明性を損なう傾向がある。

テル樹脂における最適な加工温度では、エチレンービニルアルコール共重合樹脂は急激に熱劣化する傾向にあるため、ポリエステル樹脂の加工安定性を損なう等の問題点があった。

【0004】エチレンービニルアルコール共重合体以外のガスバリアー性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66等に代表されるポリアミド樹脂が挙げられるが、とりわけメタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重合して得られるポリメタキシリレンジアジバミドはガスバリアー性に優れるポリアミド樹脂である。ポリメタキシリレンジアジバミドは他のポリアミド樹脂と比較して高いガスバリアー性を有する上に、ポリエステル樹脂の中でも特に広く利用されているポリエチレンテレフタレートとガラス転移温度、融点、結晶性が近似していることから、ポリエステル樹脂の加工安定性を損なうことがない。このことから、ポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善するための材料として、ポリメタキシリレンジアジバミドは非常に適した樹脂であるといえる。なお、市販されているポリメタキシリレンジアジバミドには、通常溶融加工時の樹脂の着色を防止するために、リン原子濃度として数百ppmのリン化合物が含まれている。

【0005】一方、ポリエステル樹脂の製造方法においては、モノマーの重合速度を速めるためにゲルマニウム原子やアンチモン原子を含む金属触媒を添加するのが一般的である。金属触媒のうち、アンチモン原子を含む化合物を触媒として使用し製造されたポリエステル樹脂を成形して得られる成形品は、アンチモン化合物が還元されて金属アンチモンの析出による僅かな黒ずみを呈することが知られているため、成形品の商品価値を損なわないようにアンチモン化合物の使用量を制限することで黒ずみを抑制している。しかしながら、アンチモン化合物の使用量を制限した場合であっても、アンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善するためにポリメタキシリレンジアジバミドを混合し溶融混練後成形して得られる成形品は、ポリメタキシリレンジアジバミドを添加していないポリエステル樹脂からなる成形品と比較して、ポリメタキシリレンジアジバミド中のリン化合物による金属アンチモンの析出に起因する黒ずみが大幅に増すために、外観が重要視される食品用途等の包装材料や包装容器においてはその商品価値が大幅に低下する欠点があった。

【0006】特公平4-54702号公報では、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル樹脂にポリアミド樹脂を含有させたガスバリアー性の優れた中空成形体が提案されているが、当該発明は単にポリアミド樹脂によりガスバリアー性の改善を図るものであり、本発明でいうポリアミド樹脂の

リエチレンテレフタレート樹脂にメタキシリレンジアミンとアジピン酸を主成分として得られるナイロンを混合した合成樹脂製耐熱体の製造方法が提案されているが、当該発明は耐熱体の成形の改善に関するものであり、本発明でいうポリアミド樹脂のリン原子濃度と成形体の黒ずみの抑制に関する記載は一切されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解消し、アンチモン原子を含む化合物を触媒として使用し製造されたポリエステル樹脂とリン化合物を含む特定のポリアミド樹脂とからなり、ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの増加を抑制した樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題の解決方法について鋭意検討した結果、アンチモン原子を含む化合物を触媒として使用し製造されたポリエステル樹脂に混合されるポリアミド樹脂に関し、ポリアミド樹脂に含まれるリン化合物に由来するリン原子濃度とポリアミド樹脂の配合量の関係を一定の範囲に設定することで、黒ずみの増加を抑制し、かつガスバリアー性が改善されたポリエステル系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とアジピン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを重合してから得たポリアミド樹脂(A)3~40質量%と、重縮合触媒として添加したアンチモン化合物をアンチモン原子濃度として50~400ppm含むポリエステル樹脂(B)97~60質量%とを溶融混合してなるポリエステル系樹脂組成物(C)であって、ポリアミド樹脂(A)中に含まれるリン化合物のリン原子濃度をP(ppm)とし、ポリエステル系樹脂組成物(C)中のポリアミド樹脂(A)の濃度をC(質量%)としたとき、式1に示す関係を満足し、かつポリエステル樹脂(B)のみを成形して得た厚み2mmの平板成形品の明度をXとし、ポリエステル系樹脂組成物(C)を成形して得た厚み2mmの平板成形品の明度をYとしたとき、式2に示す関係を満足することを特徴とするポリエステル系樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器に関する発明である。

$$P \times C / 100 \leq 25 \quad (\text{式1})$$

$$(Y/X) \times 100 \geq 90 \quad (\text{式2})$$

尚、本明細書において、ppmは質量ppmを意味する。

【0010】以下に、本発明について詳しく説明する。ポリエステル樹脂(B)は芳香族ジカルボン酸化合物や脂肪族ジカルボン酸化合物と二醇化合物からなる樹脂組成物

ソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示でき、これらの中でもテレフタル酸やイソフタル酸が好ましく用いられる。ジカルボン酸成分にテレフタル酸を使用する場合、ジカルボン酸成分中に占めるテレフタル酸の割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。又、ジカルボン酸モノマーとしてテレフタル酸以外の成分としてイソフタル酸を使用する場合、その割合はジカルボン酸成分の総量に対して1~10モル%、好ましくは1~8モル%、更に好ましくは1~6モル%である。イソフタル酸をジカルボン酸成分として上記に示した量を添加して得た共重合樹脂は結晶化速度が遅くなり、成形性を向上させることが可能となる。更に他のジカルボン酸成分として、本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸や、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸無水物を用いることができる。

【0011】ポリエステル樹脂(B)の原料であるジオール成分としては、エチレングリコール、1, 3-プロピレンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 6-ヘキサジオール等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示でき、これらの中でもエチレングリコールが好ましく用いられる。ジオール成分中に占めるエチレングリコールの割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。更に他のジオール成分として、本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、環状アセタール骨格を有するジオール成分等を用いることもできる。

【0012】ポリエステル樹脂(B)の製造は、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂製造時の重合加熱媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物等が例示できるが、本発明のポリエステル系樹脂組成物やそれからなる成形体及び包装容器の黒ずみ低減効果は、アンチモン化合物を使用したポリエステル樹脂に対して適用される。

【0013】本発明におけるポリエステル樹脂(B)は、

70~350ppm、さらに好ましくは100~300ppmであることが望ましい。アンチモン原子濃度が50ppm以上であるとポリエステル樹脂の重合反応が速やかに進行するために、副生成物の生成を抑制し、さらには反応時間が短縮されるために工業的に非常に有利である。アンチモン原子濃度が400ppm以下であると、アンチモン化合物の還元による金属アンチモンの析出が抑制され、すなわち原料であるポリエステル樹脂の黒ずみが抑制されるために、該ポリエステル樹脂を用いて成形される成形品の商品価値が向上する。

【0014】本発明において好ましいポリエステル樹脂を例示すると、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、エチレン-1, 4-シクロヘキサジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂、エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート-テレフタレート共重合樹脂、エチレン-テレフタレート-4, 4'-ビフェニルジカルボキシレート共重合樹脂がある。特に好ましいポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂である。

【0015】本発明に用いるポリエステル樹脂(B)は、使用する前にポリマー中の水分率を200ppm以下、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に乾燥させることが望ましい。本発明で用いるポリエステル樹脂(B)の極限粘度(フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=60/40質量比混合溶媒中、25℃で測定した値)には、特に制限はないが、通常0.5~2.0dl/g、好ましくは0.6~1.8dl/gであることが望ましい。極限粘度が0.5以上であるとポリエステル樹脂の分子量が十分に高いために、これを使用して得られるポリエステル系樹脂組成物からなる成形体や包装容器が構造物として必要な機械的性質を発現することができる。

【0016】本発明において用いるポリアミド樹脂(A)は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とアジピン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを重合することにより得られるポリアミドであり、好ましくはメタキシリレンジアミンとアジピン酸からなる繰返し単位を90モル%以上含むポリアミドである。上記のようなモノマー組成及び構造単位を有するポリアミドはポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂と成形加工性が近似するため、ポリエステル系樹脂組成物の加工性を損なわないので有利である。本発明のポリアミド樹脂(A)を構成するジアミン成分には、メタキシリレンジアミンが70モル%以上含まれることが必要であり、90モル%以上含まれることが望ましい。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミンの割合は、

ができる。メタキシリレンジアミン以外に使用できるジ  
アミン酸成分としては、バラキシリレンジアミン、1,  
3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス  
(アミノメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジ  
アミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジア  
ミン、2-メチルー1,5-ペンタンジアミン等が例示で  
きるが、これらに限定されるものではない。

【0017】本発明のポリアミド樹脂(A)を構成する  
ジカルボン酸成分中には、アジピン酸が70モル%以上  
含まれることが必要であり、90モル%以上含まれると  
より好ましい。ジカルボン酸成分中のアジピン酸が70  
モル%以上であると、ガスバリアー性の低下や結晶性の  
過度の低下を避けることができる。アジピン酸以外に使用  
できるジカルボン酸成分として、スベリン酸、アセラ  
イン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、  
テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカ  
ルボン酸等が例示できるが、これらに限定されるもので  
はない。また、ポリアミド樹脂(A)の重合時に分子  
重調整剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加  
えてもよい。

【0018】上記のポリアミド樹脂(A)は、熔融重合  
法により製造される。例えば、メタキシリレンジアミン  
とアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加  
圧状態で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら溶  
融状態で重合させる方法により製造される。また、メタ  
キシリレンジアミンを熔融状態のアジピン酸に直接加え  
て、常圧下で重合する方法によっても製造される。こ  
の場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキ  
シリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その  
間、反応温度が生成するオリゴアミドおよびポリアミド  
の融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重  
縮合が進められる。

【0019】上記のポリアミド樹脂(A)には、熔融成  
形時の加工安定性を高めるため、あるいはポリアミド樹  
脂の着色を防止するためにリン化合物が含まれる場合が  
ある。リン化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土  
類金属を含むリン化合物が好適に使用され、例えば、ナ  
トリウム、マグネシウム、カルシウム等のリン酸塩、次  
亜リン酸塩、亜リン酸塩が挙げられる。本発明のポリア  
ミド樹脂(A)にはリン化合物としてアルカリ金属又は  
アルカリ土類金属の次亜リン酸塩を使用したものがポリ  
アミドの着色防止効果に特に優れるため好ましく用いら  
れるが、本発明においてはポリアミド樹脂(A)中のリン  
化合物の濃度はリン原子として200ppm以下、好  
ましくは160ppm以下、更に好ましくは100pp  
m以下であることが望ましい。ポリアミド樹脂(A)中  
のリン原子濃度が200ppmを超えると、ポリエステル  
系樹脂組成物の目的が損なわれる。本発明のポリアミド樹脂

【0020】本発明に用いるポリアミド樹脂(A)の相  
対粘度(ポリアミド樹脂1gを96%硫酸100mlに  
溶解し、25℃で測定した値)は1.83~4.20、  
好ましくは2.02~4.20、さらに好ましくは2.  
30~4.20である。ポリアミド樹脂(A)の相対粘  
度が1.80以下の場合には、ポリエステル系樹脂組成  
物から成形体を成形する際に、熔融樹脂の流動性の不安  
定さから生じる溶融むらが顕著となり成形物の商品価値  
が低下する。ポリアミド樹脂(A)の相対粘度が1.8  
3以上であると本発明のポリエステル系樹脂組成物から  
得られる成形体の成形性が著しく改善される。

【0021】本発明に用いるポリアミド樹脂(A)は、  
使用する前に水分率が0.10質量%以下、好ましくは  
0.08質量%以下、さらに好ましくは0.05質量%  
以下になるよう乾燥することが望ましい。ポリアミド樹  
脂(A)の乾燥は、公知の方法により行うことができ  
る。例えば、ペント付きの押出機でポリアミド樹脂を溶  
融押出する際にシリンダー内部を真空ポンプにより減圧  
にすることでポリマー中の水分を除去する方法、ポリア  
ミド樹脂をタンブラー(回転式真空槽)中に仕込み、減  
圧下でポリマーの融点以下の温度で加熱して乾燥する方  
法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0022】本発明のポリエステル系樹脂組成物(C)  
は、ポリアミド樹脂(A)とアンチモン原子濃度が50  
~400ppmとなるように調整されたアンチモン化合  
物を含有するポリエステル樹脂(B)とを熔融混合する  
ことで得られる。該樹脂組成物中に含まれるポリアミド  
樹脂(A)の含有量は、ガスバリアー性の改善及び成形  
加工の安定性確保を目的として、3~40質量%とする  
ことが好ましく、更に好ましくは5~35質量%である  
(ポリアミド樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の質  
量%の合計は100質量%である)。ただし、ポリアミ  
ド樹脂(A)にリン化合物が含まれている場合、ポリエ  
ステル樹脂(B)に含有されるアンチモン化合物中のアン  
チモン金属を析出して黒ずみ発生の原因となることが  
あるため、本発明ではポリアミド樹脂(A)含有量を上  
記範囲内に制限することに加えて、ポリアミド樹脂

(A)中に含有されるリン化合物濃度を規定濃度以下に  
制限する必要がある。本発明ではポリアミド樹脂(A)  
に含有するリン化合物の濃度がリン原子濃度としてP  
(ppm)とし、ポリアミド樹脂(A)とポリエステル  
樹脂(B)の総和に対するポリアミド樹脂(A)の濃度  
をC(質量%)とした場合、 $P \times C / 100$ によって示  
される式によって求められる値が25以下となるように  
ポリアミド樹脂(A)中のリン化合物量及び該樹脂の含  
有量を設定することが必要であり、好ましくは20以  
下、更に好ましくは17以下である。上述の式によって  
求めた値が5以下であるときはポリアミド樹脂



つガスバリアー性の改善されたポリエステル系樹脂組成物を得ることが可能となる。また本発明のポリエステル系樹脂組成物については、ポリエステル系樹脂組成物(C)を構成するポリエステル樹脂(B)からなる厚み2mmの平板成形品の明度をXとし、ポリエステル系樹脂組成物(C)からなる厚み2mmの平板成形品の明度をYとした場合、 $(Y/X) \times 100$ で示される式によって求められる値が90以上である必要があり、好ましくは92以上、更に好ましくは95以上である。ここでいう明度とは、JIS-K-7105に準じて、透過測定により求められる明度(L値)を表し、試験片の明度が低い値を示すほど、黒ずみが大きいものと判断される。上述の式によって求められる値が90未満の場合、ポリアミド樹脂(A)を混合したことによる黒ずみ発生の度合いが大きく、外観が黒ずんだ成形体や包装容器となるため好ましくない。

【0023】また、本発明のポリエステル系樹脂組成物には、ポリエステル系樹脂組成物(C)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂、具体的にはポリエチレンテフタレートやポリブチレンテフタレート等のポリエステル樹脂(B)以外のポリエステル樹脂、ナイロン6やナイロン66等のポリアミド樹脂(A)以外のポリアミド樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン等が配合されていてもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂、および/またはポリアミド樹脂、またはそれらの熔融混合物等のリサイクル樹脂が配合されていてもよい。また、顔料、染料、増白剤、増滑剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、ポリアミド樹脂のゲル化防止を目的としたアルカリ化合物等の添加剤を加えることもできる。

【0024】本発明のポリエステル系樹脂組成物を利用してなる成形体及び包装容器は、該ポリエステル系樹脂組成物からなる層を一層以上備えたものである。成形体及び包装容器の形態は、フィルム及びこれからなる包装袋や蓋、シート及びこれからなるカップやトレイ、ボトル、チューブ等が挙げられる。またその層構成は該ポリエステル系樹脂組成物からなる単層構造でも良く、他の樹脂層を積層した多層構造でも良い。多層構造を有する成形品及び包装容器の例としては、ポリエチレンテフタレートからなる層とポリエステル系樹脂組成物からなる層が交互に積層した多層ボトルや、内側からポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン層/接着性ポリオレフィン層/ポリエステル系樹脂組成物からなる層/接着性ポリオレフィン層/ポリオレフィン層の多層構造を有するシート及びこれからなるトレイやカップ等の包装容器、ポリオレフィン層/接着性樹脂層/ポリエステル系樹脂組成物からなる層の多層構造を有するフィルム、

組成物は様々な多層構成を有する成形体及び包装容器に利用することができる。

【0025】本発明のポリエステル系樹脂組成物を利用してなる成形体及び包装容器はガスバリアー性に優れるポリアミド樹脂(A)を混合することにより、ポリエステル樹脂(B)のみからなる成形体及び包装容器と比較して優れたガスバリアー性を発揮することができ、これらに保存される物品の保存性を高めることが可能となる。なお、該成形体及び包装容器に十分なガスバリアー性を付与するためにはポリエステル系樹脂組成物からなる層の厚みは0.003~5mmの範囲内に設定することが好ましく、更に好ましくは0.01~4.5mmの範囲内である。本発明のポリエステル系樹脂組成物は特にボトル形状の成形体のように底面部及び口栓部等、部分的にその厚みが2mmを超えるものに対してその有効性を発揮できる。アンチモンの析出による黒ずみが顕著な材料を上記成形体を使用すると底面部及び口栓部等の厚みが厚い部分が黒ずんだ外観となるため、その商品価値が大幅に低下する。一方、本発明のポリエステル系樹脂組成物を使用した場合はガスバリアー性の改善と共に成形体の厚みのある部分の黒ずみを解消することが可能となるため、その商品価値を大きく高めることができる。厚みが比較的薄いフィルム等の成形体やこれを更に加工して得られる薄肉包装材料等においては、アンチモンの析出による黒ずみを有する樹脂組成物から製造された場合であっても、目視では黒ずみが認められない場合がある。しかし、これらの薄肉成形体や薄肉包装材料はロール状に巻かれたり積み重ねられた状態で流通する。従って、黒ずみが低減できていない材料を使用するとロール状の製品や積み重ねた製品全体が黒ずんで見えるため、その商品価値は大幅に低下する。それに対して黒ずみが大幅に低減された本発明のポリエステル系樹脂組成物を使用した場合はロール状の製品や積み重ねた製品の外観は黒ずみがなく、その商品価値が大きく高められることは明らかである。

【0026】本発明のポリエステル系樹脂組成物の製造は、従来公知の方法により混合、製造することができる。例えば、ポリアミド樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)とをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンド混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上熔融混合する方法が挙げられる。また必要に応じて上述の方法にて製造した熔融混合物をさらに固相重合することもできる。本発明のポリエステル系樹脂組成物を利用した成形体及び包装容器の製造方法は、射出成形機やシート製造装置、フィルム製造装置等を利用して上述の方法で得た熔融混合物から成形体及び包装容器を製造することができるが、熔融混合物を製造する工程を省略することも可能である。

も良い。本発明のポリエステル系樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器は上述の方法に限定されることが無く従来公知の様々な成形方法を用いて製造することができる。

【0027】本発明のポリエステル系樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器を製造する際の加工温度は特に制限はないが、ポリアミド樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)が融解する温度よりも高く、かつ成形体及び包装容器が必要な機械的性質を保持できる温度であればよく、例えば240〜310℃、好ましくは260〜300℃、さらに好ましくは270〜290℃であることが望ましい。

【0028】このようにして得られた成形体及び包装容器は、ガスバリア性に優れ、かつ黒ずみが少なく外観美観性に優れたものであり、例えば、炭酸飲料、ジュース、水、牛乳、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料、ジャム、クリーム、チョコレートペースト等のペースト状食品、液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品に代表される液体系食品やそば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺、精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤飯、米粥等の加工米製品類、粉末スープ、だしの素等の粉末調味料等に代表される高水分食品、乾燥野菜、コーヒー豆、コーヒー粉、お茶、穀物を原料としたお菓子等に代表される低水分食品、その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品、液体及びペースト状の医薬品、化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー、石鹸、洗剤等、種々の物品を収納することができる。

#### 【0029】

【実施例】以下、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本実施例及び比較例で採用した評価法は以下の通りである。

#### 【0030】評価方法

##### (1) 相対粘度

ポリアミド1gを精秤し、96%硫酸100mlに20〜30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフenske型粘度計に溶液5mlを取り、25℃の恒温槽中で10分間放置後、落下速度(t)を測定した。また、96%硫酸そのものの落下速度(t0)も同様に測定した。tおよびt0から次式(イ)により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t/t_0 \cdots (イ)$$

##### (2) 水分率(質量%)

成形体の測定は、二重ルンゲル法を用いて、水分率を求めた。

分率を定置し、水分率を求めた。

##### (3) アンチモン原子濃度

ポリエステル樹脂について湿式灰化装置により湿式灰化(硫酸、硝酸)を行った。灰化試料を用いて原子吸光法によりポリエステル樹脂中のアンチモン原子濃度を定置した。

##### (4) 明度

成形体及び包装容器の黒ずみ変化を測定する尺度として、射出成形法により成形した厚さ2mmの平板成形片を用いてJIS-K-7105に準じて、透過測定により明度(L値)を測定した。試験片の明度が低い値を示すほど、黒ずみが大きいものと判断される。明度の測定装置は、日本電色工業社製の色差測定装置(型式:COH-300A)を使用した。

##### (5) 酸素透過率

23℃、成形体及び包装容器内部の相対湿度100%、外部の相対湿度50%の雰囲気下にてASTM D3985に準じて測定した。測定は、モダンコントロールズ社製、OX-TRAN 10/50Aを使用した。尚、表1〜3中、酸素透過率の測定値は、ボトル形状の容器の場合はml/容器・day・0.21MPaで表示し、トレイ形状の容器の場合はml/pkg・day・0.21MPaで表示した。

##### 【0031】(6) 外観評価

ポリエステル系樹脂組成物からなるテストボトル及びトレイの外観を前記ポリエステル系樹脂組成物に含まれるのと同じポリエステル樹脂のみからなる参照ボトル及びトレイの外観と比較した。テストボトル及びトレイの外観が参照ボトル及びトレイの外観と同様にクリアである場合には、外観が「良」とであると評価し、テストボトルの口栓部及び底面部に黒ずみが認められる場合、あるいは、テストトレイのフランジ部及び底面部に黒ずみが認められる場合を外観が「不良」とであると評価した。

##### 【0032】実施例1

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、リン原子濃度が150ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドMXD6(以下PA1と略することがある、水分率:0.03質量%、相対粘度:2.60)と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート(カネボウ化学(株)製、グレード:EFS7、アンチモン原子濃度:196ppm、以下PET1と略することがある)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA1/PET1、質量比)が10/90となるように用意し、タンブラーにより混合した。この混合物を、射出成形機(株)名機製作所製M150AII-SJを用い、シリンダー温度270〜280℃、金型温度14℃の条件下で厚さ2mmの平板成形体(以下、平板成形体)を射出成形し、その明度を測定した。



200PDM-MJ)を用い、射出シリンダー温度265~285℃、金型内樹脂流路温度275℃、金型冷却水10℃の条件下でバリソンの成形を行い、長さ96mm、肉厚4.5mm、外形直径24mmのバリソンを得た。このバリソンを赤外ヒーターで95~101℃に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長223mm、胴径65mm、容積500ml、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmのボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例2

ブレンド比(PA1/PET1、質量比)を15/85とした以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形片、および全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを成形した。得られた平板成形片の明度、ボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例3

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料としポリアミド樹脂中のリン原子濃度が100ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドFMD6(以下PA2と略すことがある、水分率:0.03質量%、相対粘度:2.65)を使用した以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形片と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形片の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例4

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が5ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドFMD6(以下、PA3と略すことがある、水分率:0.02質量%、相対粘度:2.55)を使用した以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形片と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形片の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0036】実施例5

ブレンド比(PA3/PET1、質量比)を30/70とした以外は実施例4と同様にして厚さ2mmの平板成形片、および全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを成形した。得られた平

#### 【0037】実施例6

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、リン化合物を使用せずに重合させて得られたポリアミドFMD6(以下PA4と略すことがある、水分率:0.03質量%、相対粘度:2.50)を使用した以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形片と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形片の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例7

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が190ppmとなるように次亜リン酸マグネシウムを使用して重合させて得られたポリアミドFMD6(以下PA5と略すことがある、水分率:0.03質量%、相対粘度:2.10)を使用した以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形片と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形片の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例8

テレフタル酸/イソフタル酸=98/2(モル比)で混合したジカルボン酸成分とエチレングリコールを原料とし、アンチモン原子濃度が230ppmとなるように三酸化アンチモンを使用して直接エステル化法により合成したイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート(PET2と略すことがある)の乾燥したペレットをポリエステル樹脂として使用した以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形片と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形片の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例9

ポリエステル樹脂としてPET2を使用した以外は実施例4と同様にして厚さ2mmの平板成形片と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5~3mm程度、底面部の厚みが0.5~4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形片の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表1に示す。

#### 【0041】比較例1

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が350ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドFMD6(PA6と略すことがある、水分率:0.05質量%、相対粘度:2.10)を使用した

～3mm程度、底面部の厚みが0.5～4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形品の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表2に示す。

#### 【0042】比較例2

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が290ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドMXD6（PA7と略すことがある、水分率：0.03質量%、相対粘度：2.40）を使用した以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの平板成形品と全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5～3mm程度、底面部の厚みが0.5～4mmの容積500mlのボトルを得た。得られた平板成形品の明度、得られたボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表2に示す。

#### 【0043】比較例3

ブレンド比（PA6/PET1、質量比）を30/70とした以外は比較例1と同様にして厚さ2mmの平板成形品、および全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5～3mm程度、底面部の厚みが0.5～4mmの容積500mlのボトルを成形した。得られた平板成形品の明度、ボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表2に示す。

#### 【0044】比較例4

実施例1の方法を用いてPET1からなる厚さ2mmの\*

【表1】

実施例番号		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリアミド樹脂										
含有量（C、質量%）	PA1	10	15	-	-	-	-	-	10	-
	PA2	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	PA3	-	-	-	10	30	-	-	-	10
	PA4	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	PA5	-	-	-	-	-	-	10	-	-
リン原子濃度（P、ppm）		150	150	100	5	5	0	100	150	5
ポリエステル樹脂										
含有量（質量%）	PET1	90	85	90	90	70	90	90	-	-
	PET2	-	-	-	-	-	-	-	90	90
アンチモン原子濃度（ppm）		196	196	196	196	198	106	166	230	230
P×C/100		15	22.5	10	0.5	1.5	0	19	18	0.5
平板成形品の明度										
X <sup>a)</sup>		95	95	95	95	95	95	95	83	83
Y <sup>b)</sup>		95	90	95	95	95	95	92	82	83
Y/X×100		100	95	100	100	100	100	97	99	100
ボトル										
酸素透過率 <sup>a)</sup>		0.12	0.09	0.12	0.12	0.05	0.12	0.12	0.13	0.13
外観評価結果 <sup>a)</sup>		良	良	良	良	良	良	良	良	良

a) X：ポリエステル樹脂の平板成形品（厚さ2mm）の明度

b) Y：ポリエステル/ポリアミド混合樹脂組成物の平板成形品（厚さ2mm）の明度

c) 単位：ml/m<sup>2</sup>・h・at・1.01325bar、0.21MPa。ボトルはPET樹脂製

\* 平板成形品、および全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5～3mm程度、底面部の厚みが0.5～4mmの容積500mlのボトルを成形した。得られた平板成形品の明度、ボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表2に示す。

#### 【0045】比較例5

実施例1の方法を用いてPET2からなる厚さ2mmの平板成形品、および全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5～3mm程度、底面部の厚みが0.5～4mmの容積500mlのボトルを成形した。得られた平板成形品の明度、ボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表2に示す。

#### 【0046】比較例6

テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、アンチモン原子濃度が480ppmとなるように三酸化アンチモンを使用して直接エステル化法により合成したポリエチレンテレフタレート（PET3と略すことがある）の乾燥したペレットを用意し、実施例1の方法を用いてPET3からなる厚さ2mmの平板成形品、および全長223mm、胴径65mm、口栓部の厚みが1.5～3mm程度、底面部の厚みが0.5～4mmの容積500mlのボトルを成形した。得られた平板成形品の明度、ボトルの酸素透過率、及び外観評価結果を表2に示す。

#### 【0047】

【表1】

【表2】

実施例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリアミド樹脂						
含有量 (C、質量%)	PA6	10	.	90	.	.
	PA7	.	10	.	.	.
リン原子濃度 (P、ppm)	850	290	850	.	.	.
ポリエステル樹脂						
含有量 (質量%)	PET1	90	90	70	100	.
	PET2	.	.	.	100	.
	PET3	.	.	.	.	100
アンチモン原子濃度 (ppm)	196	196	196	196	230	480
P×C/100	35	29	105	0	0	0
平板成形品の明度						
X <sup>a)</sup>	95	95	95	95	83	91
Y <sup>b)</sup>	80	81	79	.	.	.
Y/X×100	84	85	83	.	.	.
ボトル						
酸素透過率 <sup>c)</sup>	0.12	0.12	0.06	0.36	0.98	.
外観評価結果 <sup>d)</sup>	不良	不良	不良	.	.	.

a) X: ポリエステル樹脂の平板成形品 (厚さ2mm) の明度

b) Y: ポリエステル/ポリアミド混合樹脂組成物の平板成形品 (厚さ2mm) の明度

c) 単位: ml/bottle・day・0.21MPa、ボトルにより測定

d) 良: PET単独のボトルと同等 不良: PET単独のボトルと比較して口縁部及び底面部的曇りが見られる

【0049】以上の実施例1乃至9の結果から、発明の詳細な説明に示したようにポリアミド樹脂の含有量とそれに含まれるリン化合物中のリン濃度のバランスを一定の範囲内とした実施例1乃至9は、平板成形品の明度からわかるようにポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による曇りはほとんど見られず、比較例4、5に示したポリエステル樹脂が有する外観特性を保持し、さらにボトルのガスバリア性を改善することができた。また、実施例7乃至9に示したようにポリアミド樹脂中のリン化合物の種類やポリエステル樹脂の種類を変更してもポリアミド樹脂の含有量とそれに含まれるリン化合物中のリン濃度のバランスを一定の範囲内とすることでポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による曇りを防止することができた。一方、ポリアミド樹脂の含有量とそれに含まれるリン化合物中のリン濃度のバランスが本発明の範囲から外れる比較例1乃至3については、平板成形品の明度からわかるようにポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による曇りが著しく増加しており、得られたボトルはポリアミド樹脂を混合したことによるガスバリア性の改善効果は認められるものの、厚みが比較的厚い口縁部や底面部において顕著な曇りが見られ、ボトルの外観美観性が悪化していた。

## 【0050】実施例10

実施例1にて用意したPA1 (水分率: 0.03質量

\*%、相対粘度: 2.60)とPET1のブレンド比 (PA1/PET1、質量比) が10/90である混合物から、押出機、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、引取機等からなるシート製造装置を用いて、押出機温度を275℃、引取速度4m/minの条件にて、上記混合物からなる厚さ750μm、幅40cmのシートを製造した。得られたシートの明度を表3に示す。次いで得られたシートから真空圧空成形装置を使用して開口部寸法が130mm×70mm、高さが25mmの角型トレイを得た。得られたトレイの酸素透過率及び外観評価結果を表3に示す。

## 【0051】比較例7

比較例2にて用意したPA7 (水分率: 0.03質量%、相対粘度: 2.40)とPET1のブレンド比 (PA7/PET1、質量比) が10/90である混合物から、実施例10と同様にしてシート、及びトレイを得た。シートの明度、得られたトレイの酸素透過率及び外観評価結果を表3に示す。

## 【0052】比較例8

PET1から、実施例10と同様にしてシート、及びトレイを得た。シートの明度、得られたトレイの酸素透過率及び外観評価結果を表3に示す。

## 【0053】

表3

実施例10

比較例7

比較例7

比較例8

19		20	
	PA7	-	10
リン原子濃度 (P, ppm)		150	290
ポリエステル樹脂			
含有量 (質量%)	PET1	90	90
アンチモン原子濃度 (ppm)		196	196
$P \times C / 100$		15	29
平板成形品の明度			
X <sup>a)</sup>		95	81
Y <sup>b)</sup>		95	95
$(X/Y) \times 100$		100	85
シートの明度		95	82
トレイの酸素透過度 <sup>c)</sup>		0.07	0.07
9			
トレイの外観 <sup>d)</sup>		良	不良

a) X: ポリエステル/ポリアミド混合樹脂組成物の平板成形品 (厚さ2mm) の明度

b) Y: ポリエステル樹脂の平板成形品 (厚さ2mm) の明度

c) 単位:  $\text{ml} / \text{pkg} \cdot \text{day} \cdot 0.21 \text{MPa}$  により測定

d) 良: PET単独のトレイと同等

不良: PET単独のトレイと比較してフランジ部及び底面部の黒ずみが大きい

【0054】以上の実施例10及び比較例7乃至8の結果から、発明の詳細な説明に示したようにポリアミド樹脂の含有量とそれに含まれるリン化合物中のリン濃度のバランスを一定の範囲内とした実施例10は、ポリアミド樹脂を混合したことにより比較例8に示したPET単独のトレイと比較してガスバリアー性が改善された上に、ポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による黒ずみは殆ど見られず、PET単独のトレイと同様の外観であり、その商品価値の高いものであった。一方、ポリアミド樹脂の含有量とそれに含まれるリン化合物中のリン濃度のバランスが本発明の範囲から外れる比較例7\*

＊については、ガスバリアー性の改善は見られたものの、ポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による黒ずみが著しく増加しており、トレイのフランジ部や底面部の黒ずみが見られ外観が悪化していた。

【0055】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを熔融混合して得られるポリエステル系樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器は、優れたガスバリアー性を有し、かつ黒ずみを抑制した外観特性に優れたものであり、従来のもの以上にその商品価値は高く、工業的に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターミナル (参考)
///C08L 67:02		B29K 67:00	
	77:06)		77:00
B29K 67:00		B29L 22:00	
	77:00	B65D 1/00	A
B29L 22:00			

(72)発明者 難波 寛行  
 神奈川県平塚市京八幡5丁目6番2号 三  
 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

F ターム(参考) 3E033 BA17 BA21 BB01 CA16 CA20  
FA03  
4F071 AA46 AA55 AB25 AF08 AF30  
AF30Y AF34 AH04 AH05  
BA01 BB05 BB08 BC01 BC04  
4F208 AA24K AA29 AB04 AB16  
AG07 AH55 LA02 LB01 LG28  
4J002 CF041 CF051 CF061 CF081  
CL032 DH036 DH046 FD036  
GB00 GG01 GG02